

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-336188

(43)Date of publication of application : 05.12.2000

(51)Int.Cl.

C08J 5/24  
B29C 70/06  
B32B 15/08  
H05K 1/03  
// B29L 9:00  
C08L 67:03

(21)Application number : 11-149203

(71)Applicant : HITACHI CHEM CO LTD

(22)Date of filing : 28.05.1999

(72)Inventor : SUGIMURA TAKESHI  
NEGISHI HARUMI  
MIZUNO YASUYUKI  
FUJIMOTO DAISUKE

(30)Priority

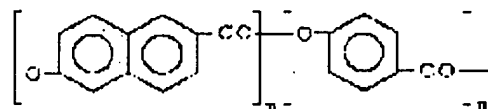
Priority number : 11078685 Priority date : 23.03.1999 Priority country : JP

## (54) PREPREG AND LAMINATE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a prepreg having a low permittivity and also a low dielectric loss tangent when used as a laminate, and forming small roughness of a hole wall when being drilled by employing liquid crystalline polyarylate fibers for a fibrous substrate material and employing a specific cyanate resin composition for a matrix.

SOLUTION: This prepreg is constituted by employing (A) fibers made of a liquid crystalline polyarylate having e.g. a structure of the formula [wherein (m) is preferably 35-45 and; (n) is preferably 55-65] for a fibrous substrate material for a nonwoven fabric or the like and employing (B) a cyanate resin composition, for a matrix, comprising (i) a cyanate resin, (ii) a monovalent phenolic compound



and (iii) polyphenylene ether resin as essential ingredients. A binder such as an epoxy resin preferably is made to adhere to the fibrous substrate material. The ingredient B is obtained by reacting 2,2-bis(4-cyanatophenyl) propane and p-(cv-cumyl)phenol with poly (2,6-dimethyl-1,4-phenylene) ether in a solvent.

---

#### LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 21.02.2006

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

AN 2000:848016 CAPLUS  
 DN 134:30128  
 ED Entered STN: 05 Dec 2000  
 TI Prepregs and laminates with low dielectric constant and dielectric loss tangent and improved drilling property  
 IN Sugimura, Takeshi; Negishi, Harki; Mizuno, Yasuyuki; Fujimoto, Daisuke  
 PA Hitachi Chemical Co., Ltd., Japan  
 SO Jpn. Kokai Tokkyo Koho, 10 pp.  
 CODEN: JKXXAF  
 DT Patent  
 LA Japanese  
 IC ICM C08J005-24  
 ICS B29C070-06; B32B015-08; H05K001-03; B29L009-00; C08L067-03  
 CC 38-3 (Plastics Fabrication and Uses)  
 Section cross-reference(s): 76

FAN.CNT 1

|      | PATENT NO.    | KIND | DATE     | APPLICATION NO. | DATE         |
|------|---------------|------|----------|-----------------|--------------|
| PI   | JP 2000336188 | A    | 20001205 | JP 1999-149203  | 19990528 <-- |
| PRAI | JP 1999-78685 | A    | 19990323 |                 |              |

AB The prepregs consist of liquid-crystalline polyarylate fibers as a substrate and

a cyanate resin composition containing monohydric phenols and poly(phenylene ethers) and are hot-pressed to give the laminates, useful for printed circuit boards. Thus, 2,2-bis(4-cyanatophenyl)propane (Arocy B 10) 100, poly(2,6-dimethyl-1,4-phenylene) ether (Noryl PKN 4752) 20, and p-( $\alpha$ -cumyl)phenol (PCP) 1 part were dissolved in PhMe, treated with Mn naphthenate at 120°, cooled, mixed with 18 parts 2,4,6-tris(tribromophenoxy)-1,3,5-triazine (SR 245), suspended by MEK, and further mixed with 11 parts PCP and Zn naphthenate to give a compatibilized resin solution, which was impregnated into a polyarylate nonwoven fabric (Vecrus SRN 50; preimpregnated with an Epikote 1001-dicyandiamide varnish) and dried to give a prepreg. A laminate of 5 prepregs showed low H<sub>2</sub>O absorption, dielec. constant 2.77, dielec. loss tangent 4.2, and good drilling property.

ST polycyanate polyoxyphenylene blend polyarylate fiber prepreg; drilling property laminate polycyanurate polyoxyphenylene prepreg

IT Phenolic resins, uses

RL: IMF (Industrial manufacture); PRP (Properties); TEM (Technical or engineered material use); PREP (Preparation); USES (Uses)  
 (epoxy, polyarylate fiber substrates containing; prepregs and laminates with low dielec. constant and dielec. loss tangent and improved drilling property)

IT Polyester fibers, uses

RL: PRP (Properties); TEM (Technical or engineered material use); USES (Uses)  
 (hydroxybenzoic acid-hydroxynaphthoic acid, nonwoven fabrics, Vecrus SRN 50; prepregs and laminates with low dielec. constant and dielec. loss tangent and improved drilling property)

IT Epoxy resins, uses

RL: IMF (Industrial manufacture); PRP (Properties); TEM (Technical or engineered material use); PREP (Preparation); USES (Uses)  
 (phenolic, polyarylate fiber substrates containing; prepregs and laminates with low dielec. constant and dielec. loss tangent and improved drilling property)

IT Epoxy resins, uses

RL: IMF (Industrial manufacture); PRP (Properties); TEM (Technical or engineered material use); PREP (Preparation); USES (Uses)  
 (polyarylate fiber substrates containing; prepregs and laminates with low dielec. constant and dielec. loss tangent and improved drilling property)

IT Liquid crystals, polymeric

(polyarylate fibers from; prepregs and laminates with low dielec. constant and dielec. loss tangent and improved drilling property)

IT Nonwoven fabrics  
(polyarylate fibers; prepregs and laminates with low dielec. constant and dielec. loss tangent and improved drilling property)

IT Electric insulators  
(prepregs and laminates with low dielec. constant and dielec. loss tangent and improved drilling property)

IT Polycyanurates  
RL: IMF (Industrial manufacture); POF (Polymer in formulation); PRP (Properties); TEM (Technical or engineered material use); PREP (Preparation); USES (Uses)  
(prepregs and laminates with low dielec. constant and dielec. loss tangent and improved drilling property)

IT Polyoxyphenylenes  
RL: POF (Polymer in formulation); PRP (Properties); TEM (Technical or engineered material use); USES (Uses)  
(prepregs and laminates with low dielec. constant and dielec. loss tangent and improved drilling property)

IT Printed circuit boards  
(prepregs and laminates with low dielec. constant and dielec. loss tangent and improved drilling property for)

IT Reinforced plastics  
RL: PRP (Properties); TEM (Technical or engineered material use); USES (Uses)  
(prepregs; prepregs and laminates with low dielec. constant and dielec. loss tangent and improved drilling property)

IT 846041-26-7, Poly(2,6-dimethyl-1,4-phenylene) ether  
RL: POF (Polymer in formulation); PRP (Properties); TEM (Technical or engineered material use); USES (Uses)  
(Noryl PKN 4752; prepregs and laminates with low dielec. constant and dielec. loss tangent and improved drilling property)

IT 599-64-4DP, p-( $\alpha$ -Cumyl)phenol, reaction products with cyanate resins  
RL: IMF (Industrial manufacture); POF (Polymer in formulation); PRP (Properties); TEM (Technical or engineered material use); PREP (Preparation); USES (Uses)  
(PCP; prepregs and laminates with low dielec. constant and dielec. loss tangent and improved drilling property)

IT 81843-52-9, 4-Hydroxybenzoic acid-6-hydroxy-2-naphthoic acid copolymer  
RL: PRP (Properties); TEM (Technical or engineered material use); USES (Uses)  
(fiber, nonwoven fabric; prepregs and laminates with low dielec. constant and dielec. loss tangent and improved drilling property)

IT 27754-24-1P, Dicyandiamide-Epikote 1001 copolymer 73310-55-1P 311313-32-3P  
RL: IMF (Industrial manufacture); PRP (Properties); TEM (Technical or engineered material use); PREP (Preparation); USES (Uses)  
(polyarylate fiber substrates containing; prepregs and laminates with low dielec. constant and dielec. loss tangent and improved drilling property)

IT 25722-66-1DP, Arocy B 10 homopolymer, reaction products with cumylphenol  
RL: IMF (Industrial manufacture); POF (Polymer in formulation); PRP (Properties); TEM (Technical or engineered material use); PREP (Preparation); USES (Uses)  
(prepregs and laminates with low dielec. constant and dielec. loss tangent and improved drilling property)

IT 25134-01-4  
RL: POF (Polymer in formulation); PRP (Properties); TEM (Technical or engineered material use); USES (Uses)  
(prepregs and laminates with low dielec. constant and dielec. loss tangent and improved drilling property)

DERWENT-ACC-NO: 2001-151913

DERWENT-WEEK: 200116

COPYRIGHT 2007 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Prepreg for a laminate used in printed circuit board  
consists of liquid crystal arylate fiber constituting a  
base material and a cyanate resin composition  
constituting a matrix

PATENT-ASSIGNEE: HITACHI CHEM CO LTD[HITB]

PRIORITY-DATA: 1999JP-0078685 (March 23, 1999)

PATENT-FAMILY:

| PUB-NO          | PUB-DATE         | LANGUAGE | PAGES | MAIN-IPC    |
|-----------------|------------------|----------|-------|-------------|
| JP 2000336188 A | December 5, 2000 | N/A      | 010   | C08J 005/24 |

APPLICATION-DATA:

| PUB-NO        | APPL-DESCRIPTOR | APPL-NO        | APPL-DATE    |
|---------------|-----------------|----------------|--------------|
| JP2000336188A | N/A             | 1999JP-0149203 | May 28, 1999 |

INT-CL (IPC): B29C070/06, B29L009:00, B32B015/08, C08J005/24,  
C08L067:03, H05K001/03

ABSTRACTED-PUB-NO: JP2000336188A

BASIC-ABSTRACT:

NOVELTY - Prepreg consists of (A) liquid crystal arylate fiber constituting a base material and (B) cyanate resin composition containing cyanate resin, mono hydric phenolic compounds and polyphenylene ether resin as essential components and constituting a matrix.

DETAILED DESCRIPTION - An INDEPENDENT CLAIM is also included for laminate obtained by heating and pressing the prepreg.

USE - The laminate is used as printed circuit boards.

ADVANTAGE - The laminate has low dielectric constant and water absorption degree and is easy to punch.

CHOSEN-DRAWING: Dwg.0/0

TITLE-TERMS: PREPREG LAMINATE PRINT CIRCUIT BOARD CONSIST LIQUID CRYSTAL  
ARYLATE CONSTITUTE BASE MATERIAL CYANATE RESIN COMPOSITION  
CONSTITUTE MATRIX

DERWENT-CLASS: A21 A32 A85 L03 P73 V04 X12

CPI-CODES: A05-E01D; A05-H07A; A05-J02; A08-R08A; A09-A02A; A11-B09A1;  
A12-E07A; A12-S08A; L03-H04E1;

EPI-CODES: V04-R07L; X12-E02B;

SECONDARY-ACC-NO:

CPI Secondary Accession Numbers: C2001-045660

Non-CPI Secondary Accession Numbers: N2001-111704

\* NOTICES \*

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

DETAILED DESCRIPTION

---

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to prepreg and a laminate.

[0002]

[Description of the Prior Art] The laminate for printed wired boards carries out heating pressurization of the prepreg which makes an electric insulation resin constituent a matrix in several-fold predetermined leaves, and unifies. When forming a printed circuit with a subtractive process, a metal tension laminate is used. This metal tension laminate is manufactured by carrying out heating pressurization of the metallic foil, such as copper foil, in piles on the surface of prepreg (one side or both sides). As electric insulation resin, thermosetting resin, such as phenol resin, an epoxy resin, polyimide resin, and bismaleimide-triazine resin, may be used widely, and thermoplastics, such as a fluororesin and polyphenylene ether resin, may be used.

[0003] Since it corresponds to RF-ization seen by operation[ high-speed ]-izing and mobile communications which are seen by information management systems, such as a computer, satellite communication, etc. in recent years, the laminate of a low dielectric constant and a low dielectric dissipation factor is called for. The laminate using the prepreg which makes a matrix the cyanate resin constituent which uses cyanate resin, a univalent phenols compound, and polyphenylene ether resin as an indispensable component, and uses S glass fiber and D glass fiber as a fiber base material attracts attention as a laminate which fills such a demand to some extent.

[0004]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] However, even if it was such a laminate, when the dielectric constant measured by 1GHz was about 3.5 and performed punching processing by the drill to a laminate, there was a fault that hole wall granularity became large and drill abrasion loss also became large again.

[0005] Let the thing which are small and can make abrasion loss of a drill cutting edge small when invention according to claim 1 is a low dielectric constant called 3.0 or less, and has a low dielectric dissipation factor when it considers as a laminate, and performing punching processing by the drill and for which prepreg offer is made be a technical problem. [ of hole wall granularity ] Moreover, in addition to the technical problem of invention according to claim 1, invention according to claim 2 makes it a technical problem for solder thermal resistance to make it good. Furthermore, when invention according to claim 3 is a low dielectric constant called 3.0 or less, and has a low dielectric dissipation factor and punching processing by the drill is performed, hole wall granularity is small and makes it a technical problem to offer a laminate with the small abrasion loss of a drill cutting edge.

[0006]

[Means for Solving the Problem] Invention according to claim 1 is prepreg which becomes considering the cyanate resin constituent which uses liquid crystal polyarylate fiber as a fiber base material, and uses cyanate resin, a univalent phenols compound, and polyphenylene ether resin as an indispensable component as a matrix.

[0007] When the cyanate resin constituent which uses cyanate resin, a univalent phenols compound, and polyphenylene ether resin as an indispensable component was made into the direct matrix and it considers as a laminate, the inclination for solder thermal resistance to worsen is in liquid crystal polyarylate fiber. This point is solvable by making the binder adhere to a fiber base material. That is, invention according to claim 2 is prepreg according to claim 1 whose fiber base material is a liquid crystal polyarylate fiber base material to which the binder was made to adhere.

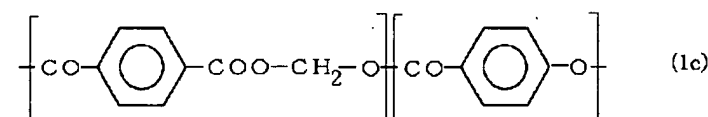
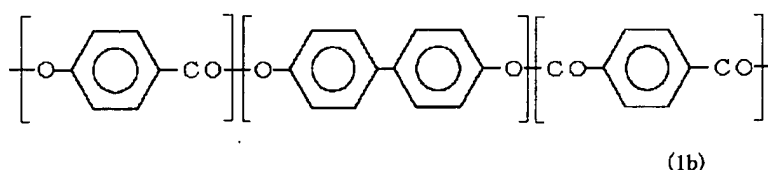
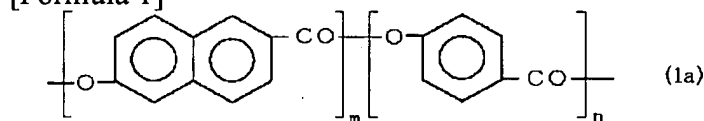
[0008] Furthermore, invention according to claim 3 is a laminate which comes to carry out heating pressurization of the prepreg according to claim 1 or 2.

[0009]

[Embodiment of the Invention] Although not restricted especially as liquid crystal polyarylate, it is desirable to use all the aromatic polyester that is the copolymer of a hydroxy naphthoic acid and a hydroxybenzoic acid. This polyarylate is polyarylate with structure as shown in (1a) of \*\* 1. In (1a) of \*\* 1, although it is combinable in  $m=20-50$  and  $n=80-50$ , since viscosity at the time of carrying out the melting polymerization of the liquid crystal polymer can be made small, the thing of  $m=35-45$  and  $n=55-65$  is desirable. All the aromatic polyester (reference of \*\* 1 (1c)) to which copolymerization of all the aromatic polyester (reference of \*\* 1 (1b)) or polyethylene terephthalate to which copolymerization of the hydroxybenzoic acid, the aromatic series diol, and the phthalic acid with structure as shown in (1a) of \*\* 1 other than polyarylate was carried out, and the hydroxybenzoic acid was carried out can also be used.

[0010]

[Formula 1]



[0011] Let this liquid crystal polyarylate be fiber by carrying out spinning by the melt spinning method. It is desirable to use a nonwoven fabric as a gestalt of a liquid crystal polyarylate fiber base material. The liquid crystal polyarylate fiber nonwoven fabric consists of only polyarylate pulp and a staple fiber, and in order not to use other binders or third components, the outstanding property of a polymer is reflected as it is. Furthermore, effectiveness which makes small hole wall granularity at the time of drill cutting, and can lessen abrasiveness of a drill cutting edge can be enlarged more by being a nonwoven fabric. Dry process and a wet method are known as the manufacture approach of a liquid crystal polyarylate fiber nonwoven fabric. In dry process, in order to secure the tensile strength of a nonwoven fabric, the roll heated at 180-280 degrees C called a heat calender process is passed, and the process which carries out melting sticking by pressure of the liquid crystal polyarylate fiber is needed. In this heat calender process, raw material fiber fuses and also flattening is carried out according to heat deformation. Since there is an inclination for the impregnating ability when the apparent density of a liquid crystal polyarylate fiber base material becoming large, and manufacturing prepreg by this to fall, it is desirable to use the liquid crystal polyarylate nonwoven fabric manufactured by the wet method. Moreover, even if it is the case where it is based on dry process, as for the release agent of the silicon system used in order to usually prevent that a workpiece welds to a roll, in a heat calender process, it is

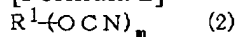
desirable not to use it.

[0012] As a binder made to adhere to a fiber base material, molecular weight can use the epoxy resin of 2,000 or less low molecular weight. In addition, an amino silane system coupling agent, a urea silane system binder, acrylic resin, epoxy denaturation acrylic resin, etc. can be used. In this case, it is desirable to choose what does not produce heating discoloration at heat history processes, such as reflow solder after printed wired board manufacture and a desiccation process. As for the coating weight of a binder, it is desirable to consider as 2 - 15 weight section to the fiber base material 100 weight section. There is an inclination to be easy to absorb water if there is an inclination for the solder thermal resistance when considering as a laminate the coating weight of a binder being under 2 weight sections to worsen and the coating weight of a binder exceeds 15 weight sections, and for a dielectric constant to also become large.

[0013] In this invention, prepreg carries out the heating dissolution of the polyphenylene ether resin at an aromatic hydrocarbon system solvent. Subsequently In the solution, a cyanate ester compound and a univalent phenols compound, By adding other components, such as a metal system reaction catalyst and a flame retarder, as occasion demands, preparing the compatibility-ized resin solution (it only considering as a compatibility-ized resin solution below) of cyanate resin and polyphenylene ether resin, and carrying out injection churning of the ketone solvent at this Or by carrying out injection churning of the compatibility-ized resin solution, slurring of the compatibility-ized resin solution is carried out to ketone solvent, this is sunk into a liquid crystal polyarylate fiber base material, and it is produced by removing a solvent.

[0014] The cyanate ester compound used by this invention is a cyanate ester compound expressed with (2) of next \*\* 2 which has two or more cyanate radicals.

[Formula 2]



(However, the integer of 2-10 and R1 are coupled directly with the organic radical of many \*\* of aromatic series, and m couples the cyanate group directly with the ring of an organic radical.)

Some of these cyanate ester compounds may be made into oligomer.

[0015] the oligomer of a cyanate ester compound -- a cyanate ester compound -- the bottom of existence of a catalyst -- or a polymerization is carried out to the bottom of un-existing, and it is obtained. As a catalyst, a mineral acid, Lewis acid, a sodium carbonate or salts like a lithium chloride, and the phosphoric ester like tributyl phosphine are mentioned. Reaction temperature differs, the former reacts at 100-140 degrees C, and the latter is made to react at 140-170 degrees C by the case where it does not consider as the case where a catalyst exists. Of this polymerization reaction, when a cyanate group quantifies three times, a triazine ring is formed. As for oligomer, it is desirable to carry out a polymerization so that number average molecular weight may be set to 400-6000. The number average molecular weight of oligomer can be sampled with a fixed time interval during a reaction, and can be controlled by measuring with gel permeation chromatography as a tetrahydrofuran solution.

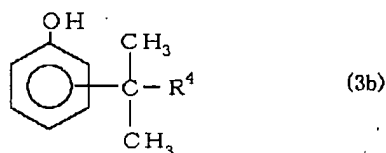
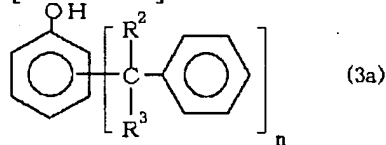
[0016] The cyanate ester compound expressed with (2) of \*\* 2 is prepared by the well-known approach (for example, refer to JP,41-1928,B) to which the corresponding phenol system compound of many \*\* is made to react with halogenation cyanogen generally. As this cyanate ester compound 1, 3-JISHIANATO benzene, 1, 4-JISHIANATO benzene, 1 and 3, 5-Tricia NATO benzene, 1, 3-JISHIANATO naphthalene, 1, 4-JISHIANATO naphthalene, 1, 6-JISHIANATO naphthalene, 1, 8-JISHIANATO naphthalene, 2, 6-JISHIANATO naphthalene, 2, 7-JISHIANATO naphthalene, 1, 3, 6-Tricia NATO naphthalene, 4, and 4-JISHIANATOBI phenyl, A bis(4-cyanate phenyl) propane, 2, and 2-bis(4-SHIANATO phenyl) propane, A 2 and 2-bis(3, 5-dichloro-4-cyanate phenyl) propane, A 2 and 2-bis(3, 5-dibromo-4-cyanate phenyl) propane, The bis(4-cyanate phenyl) ether, a bis(4-cyanate phenyl) thioether, A bis(4-cyanate phenyl) sulfone, tris (4-cyanate phenyl) phosphite, The poly cyanate (for example, refer to JP,45-11712,B and JP,55-9433,B) of the benzene coenocyte obtained by the reaction of tris (4-cyanate phenyl) phosphate, phenol resin, and halogenation cyanogen etc. is mentioned. These cyanate ester compounds may be used independently and may be used combining two or more kinds.



acquisition -- especially the divalent cyanate ester compound that has symmetry structure and does not have the condensed ring in the bridge section from the point of giving a good property easily to the last resin, like 2 and 2-bis(4-SHIANATO phenyl) propane, 2, and 2-bis(3, 5-dimethyl-4-SHIANATO phenyl) methane is desirable.

[0017] The univalent phenols which are \*\* 3 (3a), or (3b) are shown as a univalent phenols compound used by this invention are mentioned.

[Formula 3]



(n is the integer of 1-2, and R2 and R3 express a hydrogen atom or the low-grade alkyl group of carbon numbers 1-4, and even if respectively the same, they may differ.) Moreover, R4 expresses -CH3, -CH2CH3, or -CH2C(CH2)2CH3.

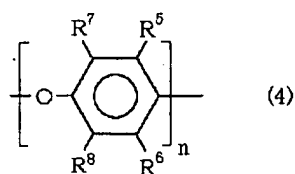
As a univalent phenols compound expressed with (3a) of \*\* 3, P-(alpha-cumyl) phenol is mentioned, for example. Moreover, as a univalent phenols compound expressed with (3b) of \*\* 3, for example, p-tert-butylphenol, p-tert-p tert amylphenol, and p-tert-octyl phenol are mentioned, and p-tert-octyl phenol is desirable also in it. One kind may be independently used for these univalent phenols compounds, and may be used for them combining two or more kinds.

[0018] Although the cyanate group itself which a cyanate ester compound has is a strong polar radical very much, this cyanate group is structure with the symmetrical triazine ring quantified and generated three, and, for this reason, the dielectric constant and dielectric dissipation factor of a hardened material become small. Therefore, the hardened material of the dielectric constant lowest now in well-known thermosetting resin and a dielectric dissipation factor is obtained. However, in an actual hardening reaction, all cyanate groups react, it is impossible to generate a triazine ring, the system of reaction loses a fluidity with advance of a hardening reaction, an unreacted cyanate group remains in a system, and a dielectric constant and a dielectric dissipation factor become high. Univalent phenols are made to add to a cyanate ester compound, and by forming imide carbonate, as a cyanate group does not remain in a system, it can make low a dielectric constant and a dielectric dissipation factor. Since it is such, as for the loadings of univalent phenols, it is desirable to consider as 4 - 30 weight section to the cyanate ester compound 100 weight section. Under in 4 weight sections, it is in the inclination for the effectiveness which makes low a dielectric constant and a dielectric dissipation factor to become small, and when 30 weight sections are exceeded, it is in the inclination for a dielectric constant and a dielectric dissipation factor to become high on the contrary. It is more desirable to carry out 5-25 weight section combination of the univalent phenols from this to the cyanate ester compound 100 weight section, and it is desirable especially to carry out 7-20 weight section combination.

[0019] The univalent phenols compound used by this invention may supply all of the aforementioned proper loadings to the system of reaction from the first stage with a cyanate ester compound, or may supply some aforementioned proper loadings to the system of reaction, and may supply the loadings of the remainder after cooling the first stage.

[0020] The polyphenylene ether resin used by this invention is resin which has the structural unit shown by (4) of \*\* 4, carries out the polycondensation of the monocycle type phenol, and is obtained.

[Formula 4]



(However, R5, R6, R7, and R8 are the low-grade alkyl groups or hydrogen atoms of carbon numbers 1-3, and at least one side is a low-grade alkyl group among R7 and R8)

[0021] Moreover, structure shown by (4) of \*\* 4 can be made into the basis, and the graft copolymer obtained by this basis by carrying out the graft polymerization of the vinyl aromatic compound can also be used.

[0022] As a monocycle type phenol used for composition of polyphenylene ether resin 2, 6-dimethylphenol, 2, 6-diethyl phenol, 2, 6-dipropyl phenol, 2-methyl-6-ethylphenol, a 2-methyl-6-propyl phenol, A 2-ethyl-6-propyl phenol, m-cresol, 2, 3-dimethylphenol, 2, 3-dipropyl phenol, 2-methyl-3-ethylphenol, A 2-methyl-3-propyl phenol, 2-ethyl-3-methyl phenol, A 2-ethyl-3-propyl phenol, 2-propyl-3-methyl fail, A 2-propyl-3-ethyl-phenol, 2 and 3, 6-trimethyl phenol, 2 and 3, 6-triethyl phenol, 2 and 3, 6-TORIPURO pill phenol, 2, 6-dimethyl-3-ethylphenol, 2, and 6-dimethyl-3-propyl phenol etc. is mentioned.

[0023] If the polyphenylene ether resin obtained according to one or more kinds of polycondensations of these monocycle type phenol is illustrated concretely The Pori (2, 6-dimethyl -1, 4-phenylene) ether, the Pori (2, 6-diethyl -1, 4-phenylene) ether, The Pori (2, 6-dipropyl -1, 4-phenylene) ether, the Pori (2-methyl-6-ethyl -1, 4-phenylene) ether, The Pori (2-methyl-6-propyl -1, 4-phenylene) ether, The Pori (2-ethyl-6-propyl -1, 4-phenylene) ether, 2, 6-dimethylphenol / 3, a 6-trimethyl phenol copolymer, [ 2 and 3 ] 2, 6-dimethylphenol / 3, a 6-trimethyl phenol copolymer, [ 2 and 3 ] 2, 6-diethyl phenol / 3, a 6-trimethyl phenol copolymer, [ 2 and 3 ] 2, 6-dipropyl phenol / 3, a 6-trimethyl phenol copolymer, [ 2 and 3 ] The graft copolymer which carried out the graft polymerization of the styrene to the graft copolymer which carried out the graft polymerization of the styrene to the Pori (2, 6-dimethyl -1, 4-phenylene) ether, 2, 6-dimethylphenol / 3, and a 6-trimethyl phenol copolymer is mentioned. [ 2 and 3 ] Moreover, polyphenylene ether resin may be marketed in the form of an alloy-ized polymer with polystyrene etc. Such an alloy-ized polymer can also be used. As an alloy-ized polymer, the alloy-ized polymer of the Pori (2, 6-dimethyl -1, 4-phenylene) ether and polystyrene and the alloy-ized polymer of the Pori (2, 6-dimethyl -1, 4-phenylene) ether and a styrene-butadiene copolymer are mentioned. It is desirable that it is the alloy-ized polymer which the amount of components of the Pori (2, 6-dimethyl -1, 4-phenylene) ether in an alloy-ized polymer contains 50% of the weight or more from a viewpoint of the dielectric characteristics when considering as a laminate, and it is more desirable that it is the alloy-ized polymer which is contained 65% of the weight or more.

[0024] As for the loadings of polyphenylene ether resin, it is desirable to consider as the 5 - 300 weight section to the cyanate ester compound 100 weight section. If loadings are in the inclination for the effectiveness which makes low a dielectric constant and a dielectric dissipation factor under in 5 weight sections to become small and exceed 30 weight sections, the viscosity of the compatibility-ized resin solution which carried out slurring will become high, and a fluidity and a moldability will worsen. As for the loadings of this to polyphenylene ether resin, it is more desirable to consider as the 10 - 200 weight section to the cyanate ester compound 100 weight section, and especially the thing to consider as the 10 - 100 weight section is desirable.

[0025] As occasion demands, a flame retarder can also be added into a matrix. Since it is necessary to blend a flame retarder when preparing the compatibility-ized resin solution which carried out slurring, its flame retarder which does not have a cyanate ester compound and reactivity is desirable. As such a flame retarder, a bromination triphenyl isocyanurate system flame retarder like 1, a 2-dibromo-4-(1, 2-dibromo ethyl) cyclohexane, a tetrabromo cyclohexane, a hexa BUROMO cyclo dodecane, poly BUROMO diphenyl ether, bromination polystyrene, a bromination polycarbonate, 2 and 4, and 6-tris (TORIBUROMO phenoxy)-1,3,5-triazine etc. is mentioned. Also in these, since the dielectric

characteristics when considering as a laminate become good, 1, a 2-dibromo-4-(1, 2-dibromo ethyl) cyclohexane, a tetrabromo cyclohexane, a hexa BUROMO cyclo dodecane, 2 and 4, and 6-tris (TORIBUROMO phenoxy)-1,3,5-triazine are desirable.

[0026] When adding a flame retarder, it is desirable to consider as 5 - 30 weight section to the total amount 100 weight section of a cyanate ester compound, a univalent phenols compound, and polyphenylene ether resin. It is in the inclination for the loadings of a flame retarder to become inadequate [ under 5 weight sections / burning resistance ] to the total amount 100 weight section of a cyanate ester compound, a univalent phenols compound, and polyphenylene ether resin, and when 30 weight sections are exceeded, it is in the inclination for the thermal resistance of a laminate to fall. It is more desirable to consider as 8 - 25 weight section from this to the total amount 100 weight section of a cyanate ester compound, a univalent phenols compound, and polyphenylene ether resin, and especially the thing to consider as 10 - 20 weight section is desirable.

[0027] As a metal system reaction catalyst used as occasion demands when preparing a compatibility-ized resin solution, organic bases, such as metal chlorides, such as organic metal salts, such as naphthenic-acid lead, naphthenic-acid cobalt, naphthenic-acid iron (III), naphthenic-acid nickel, zinc naphthenate, copper naphthenate, manganese naphthenate, and 2-ethylcyclohexane cobalt, tin chloride, a zinc chloride, and an aluminum chloride, and triethylenediamine, etc. are mentioned. Especially an organic metal salt has a desirable addition from it being few and ending. A cyanate ester compound generates a triazine ring in response to the bottom of heating or pressurization, and forms and hardens network structure. These metal system reaction catalyst carries out the operation which promotes this reaction. When preparing a compatibility-ized resin solution, and when making into prepreg the reaction which generates a triazine ring, a part advances, and when carrying out heating pressurization of the prepreg and manufacturing a laminate, the remainder advances.

[0028] It is desirable to be referred to as 1-300 ppm to a cyanate ester compound, as for the loadings of a metal system reaction catalyst, it is desirable to be referred to as 5-200 ppm, and especially its thing set to 10-100 ppm is desirable. When loadings are less than 1 ppm, and effectiveness tends to become small and exceeds 300 ppm, it is in the inclination for a reaction to become quick too much. Although a metal system reaction catalyst carries out an operation of both the appearance of the promotion of a reaction when preparing a compatibility-ized resin solution, and the promotion of hardening at the time of laminate manufacture, in case it prepares a compatibility-ized resin solution, the amount which is sufficient for carrying out an operation of both appearance may be summarized at a stretch, and it may blend it, and may divide and blend to the part which acts as a reaction accelerator, and the part which acts as a hardening accelerator. In addition, when dividing and blending the part which acts as a hardening accelerator, the part which acts as a hardening accelerator is added in the compatibility-ized resin solution which carried out slurring. When dividing at a part for acting as the part which acts as a reaction accelerator, and a hardening accelerator and adding, the same metal system reaction catalyst may be independently used by the reaction accelerator at the time of preparing a compatibility-ized resin solution, and the hardening accelerator at the time of laminate manufacture, and you may use combining two or more kinds.

[0029] The aromatic hydrocarbon system solvent used in case a compatibility-ized resin solution is prepared carries out the heating dissolution of the polyphenylene ether resin, and turns into a reaction solvent at the time of performing compatibility-ization with the reaction of a cyanate ester compound and a univalent phenols compound, and polyphenylene ether resin further. An aromatic hydrocarbon system solvent has a desirable thing in the range whose boiling point is 50-170 degrees C. Since a solvent tends to volatilize and concentration and viscosity change with volatilization when manufacturing prepreg as the boiling point of an aromatic hydrocarbon system solvent is less than 50 degrees C, the inclination for the sinking-in control to a fiber base material to become difficult is shown. Moreover, when the boiling point exceeded 170 degrees C, and the amount of solvents which remains in prepreg increases and it finally considers as a laminate, a void is generated, and the inclination for thermal resistance to fall is shown.

[0030] Toluene, a xylene, ethylbenzene, isopropylbenzene, a mesitylene, etc. are mentioned as an

aromatic hydrocarbon system solvent used in this invention. Especially in these, although toluene is desirable, it is not restricted to this but other aromatic hydrocarbon system solvents are usable. Of course, a single aromatic hydrocarbon system solvent may be used, and you may use it combining two or more sorts.

[0031] Moreover, as for an aromatic hydrocarbon system solvent, it is desirable to consider as the 100 - 500 weight section to the polyphenylene ether resin 100 weight section, and especially its 150 - 300 weight section is desirable. There is an inclination for the time amount required when oligomerizing, if there is an inclination for the handling of a compatibility-ized resin solution to become difficult and the 500 weight sections are exceeded, since viscosity becomes it high that aromatic hydrocarbon system solvents are under the 100 weight sections to the polyphenylene ether resin 100 weight section to become long.

[0032] It is added in order to carry out slurring of the compatibility-ized resin solution, and ketone solvent acts as the so-called poor solvent with the low solubility of compatibility-ized resin. The thing of ketone solvent in the range whose boiling point is 50-170 degrees C is desirable. Since a solvent tends to volatilize and concentration and viscosity change with volatilization when manufacturing prepreg as the boiling point of ketone solvent is less than 50 degrees C, the inclination for the sinking-in control to a fiber base material to become difficult is shown. Moreover, when the boiling point exceeded 170 degrees C, and the amount of solvents which remains in prepreg increases and it finally considers as a laminate, a void is generated, and the inclination for thermal resistance to fall is shown. As ketone solvent used in this invention, an acetone, a methyl ethyl ketone, 2-pentanone, 3-pentanone, methyl isobutyl ketone, 2-hexanone, cyclopentanone, 2-heptanone, a cyclohexanone, etc. are mentioned. Especially in these, although a methyl ethyl ketone is desirable, it is not restricted to this but other ketone solvent is usable. Of course, single ketone solvent may be used and you may use it combining two or more sorts. Moreover, ketone solvent may carry out injection churning into a compatibility-ized resin solution, and may carry out injection churning of the compatibility-ized resin solution into ketone solvent.

[0033] As for ketone solvent, it is desirable to use it in the range of the 50 - 500 weight section to the aromatic hydrocarbon system solvent 100 weight section, and it is desirable especially to use it in the range of the 100 - 200 weight section. Since there are too many amounts of solvents when there is an inclination compatibility-ized resin does not fully carry out [ an inclination ] slurring to the amount of the ketone solvent used being under 50 weight sections and the 500 weight sections are exceeded, the inclination to be after sinking-in desiccation, namely, it to become difficult to make a front face smooth according to a liquid lappet, foaming, \*\*\*\* unevenness, etc., and for an appearance to worsen is in a fiber base material.

[0034] Other solvents other than an aromatic hydrocarbon system solvent and ketone solvent can also be used together if needed. However, it is necessary to be within the limits of the class to which the suspension condition of a compatibility-ized resin solution is not changed, and an amount. As a solvent which can be used together, nitrogen system solvents, such as amide system solvents, such as halogenated hydrocarbon, such as a trichloroethylene and a chlorobenzene, N,N-dimethylformamide, and N,N-dimethylacetamide, and N-methyl pyrrolidone, etc. are mentioned. These solvents may be independently used together and may be used together combining two or more kinds.

[0035] In the manufacture approach of the cyanate resin constituent of this invention, a reaction terminal point is determined by measuring the setting time, without measuring the conversion of a cyanate ester compound directly, in case the compatibility-ized resin solution of cyanate resin and polyphenylene ether resin is manufactured. Under the present circumstances, a compatibility-ized resin solution can be changed into a condition equivalent to the last combination in false by adding a univalent phenols compound and ketone solvent in a compatibility-ized resin solution, and it becomes possible to presume aging of conversion by measuring the setting time at this time. What is necessary is just to adjust the loadings of the univalent phenols compound to add and ketone solvent so that it may become the same as a component ratio when slurring of the compatibility-ized resin solution is carried out. The setting time can sample a compatibility-ized resin solution and can know it by placing on the hot platen of

constant temperature and measuring time amount until it gels.

[0036] Production of the prepreg of this invention is presented with the compatibility-ized resin solution which carried out slurring. That is, the prepreg which becomes considering the cyanate resin constituent which uses liquid crystal polyarylate fiber as a fiber base material, and uses cyanate resin, a univalent phenols compound, and polyphenylene ether resin as an indispensable component as a matrix is producible by carrying out sinking-in desiccation of the compatibility-ized resin solution which carried out slurring at a liquid crystal polyarylate fiber base material. Moreover, production of the laminate of this invention is presented with this prepreg. That is, a laminate is produced by carrying out heating pressurization of the prepreg in piles one sheet or the number of sheets of arbitration. When producing a laminate, it can consider as a metal tension laminate by putting metallic foil, such as copper foil, on one side or both sides of prepreg.

[0037]

[Example] The preparation 2 of a compatibility-ized resin solution (A) which carried out slurring, the 2-bis(4-SHIANATO phenyl) propane (Asahi tiba incorporated company make Arocy B-10 (trade name) is used) 100 weight section, The Pori (2, 6-dimethyl -1, 4 phenylene) ether ( noryl PKN4752 (trade name) by Japan JII plastics incorporated company is used) 20 weight section, and P-(alpha-cumyl) phenol ( PCP (trade name) by San Techno Chemical, Inc.) The heating dissolution of the use 1 weight section was carried out at the toluene 40 weight section, and the compatibility-ized resin solution was prepared by reacting the manganese-naphthenate (10% [ of manganese contents ] and Nihon Kagaku Sangyo Co., Ltd. make being used) 0.03 weight section as a metal system reaction catalyst, and making the solution temperature after addition react as 120 degrees C. The 2, 4, and 6-tris (TORIBUROMO phenoxy)-1,3,5-triazine (Dai-Ichi Kogyo Seiyaku Co., Ltd. make trade name SR-245) 18 weight section is supplied as a flame retarder which does not have a cyanate ester compound after cooling, and reactivity for this compatibility-ized resin solution at 90 degrees C. Injection churning is carried out and slurring of the methyl-ethyl-ketone 82 weight section is carried out. After cooling at 40 more degrees C or less, subsequently, said P-(alpha-cumyl) phenol 11 weight section, The compatibility-ized resin solution (A) which added and carried out slurring of the metal system reaction catalyst (8 % of the weight of zinc-naphthenate [ by Nihon Kagaku Sangyo Co., Ltd. ] zinc contents) 0.0125 weight section was prepared.

[0038] The example 1 epoxy-resin (oil-ized shell epoxy incorporated company make and Epicoat 1001 (trade name) are used) 100 weight section and the dicyandiamide 0.8 weight section were dissolved in the methyl ethyl ketone so that solid content might become 20 % of the weight, and the varnish was prepared. The binder was made to adhere by carrying out sinking-in desiccation of this varnish so that the coating weight after desiccation may become the nonwoven fabric (the basis weight of 50g/m2, Kuraray Make, and BEKURUSU SRN-50 (trade name) are used) manufactured by dry process using the liquid crystal polyarylate fiber expressed with (1a) of \*\* 1 with 8 % of the weight. Next, sinking-in desiccation of the compatibility-ized resin solution (A) which carried out slurring to the liquid crystal polyarylate fiber nonwoven fabric to which the binder was made to adhere was carried out, and the prepreg whose thickness after desiccation is 0.15mm was produced. Next, heating pressurization of this prepreg was carried out for 90 minutes by the five-sheet pile, the temperature of 175 degrees C, and pressure 3MPa, and the laminate was produced.

[0039] The liquid crystal polyarylate fiber nonwoven fabric (the same product as an example 1 is used) to which example 2 binder is not made to adhere was used, and also prepreg was produced like the example 1, and the laminate was produced.

[0040] Replaced with the example of comparison 1 liquid-crystal polyarylate fiber nonwoven fabric, and the nominal thickness of 0.1mm, the basis weight of 104g/the glass fabrics ( WEAbY Nitto Boseki Co., Ltd. 116E (trade name)) of m2 was used, and also prepreg was produced like the example 2. Next, heating pressurization of this prepreg was carried out for 90 minutes by the five-sheet pile, the temperature of 170 degrees C, and pressure 3MPa, and the laminate was produced.

[0041] Example of comparison 2 glass fabrics were changed into the glass fabrics ( WTXby Nitto Boseki Co., Ltd. 116E (trade name)) of 0.1mm in nominal thickness, and basis-weight 105 g/m2, and

also prepreg was produced like the example 1 of a comparison, and the laminate was produced.

[0042] About the laminate produced in the examples 1 and 2 of a comparison in an example 1 and 2 lists, thickness, water absorption, solder thermal resistance, and a dielectric constant were investigated. Moreover, the drill investigated the hole wall granularity and drill abrasion loss at the time of \*\* of almsgiving of punching processing to the laminate. These results are shown in Table 1.

[0043] The measuring method of each item shown in Table 1 is as follows.

Thickness: Using a micrometer, about three test pieces each, it measured three places at a time respectively, and the average was shown.

Water absorption: In the pressure cooker circuit tester (PCT) of the temperature of 121 degrees C, the pressure of 2230hPa, and saturated water vapor pressure, each time amount maintenance was carried out, the weight before and behind maintenance was measured, the increment in weight was searched for, it \*\* (ed) by the weight before holding the weight of 2 hours (PCT-2), 6 hours (PCT-6), and 10 hours (PCT-10) which increased, and the result was displayed by %.

Solder thermal resistance: The test piece after carrying out maintenance (PCT-1) into PCT of an ordinary state and water absorption, and these conditions for 1 hour was immersed in the 260-degree C solder tub for 20 seconds, and the appearance was observed. The notation in Table 1 showed abnormality [ in 5:] nothing, 2:smallness blister generating, and 1:blister generating, and displayed the result about three test pieces.

A dielectric constant and a dielectric dissipation factor: It measured on the frequency of 1GHz by the TORIPU rate-stripline resonator method. In addition, the unit of (x10-3) shows the numeric value of a dielectric dissipation factor.

Hole-wall granularity: Using the drill with a diameter of 0.7mm, the laminate was performed the condition for rotational frequency 65,000rpm and feed-rate/of 3,500mm, punching processing was performed by the three-sheet pile, copper plating was given to the laminate of the 3rd sheet, the cross section of 6,000 hole sites was observed with the stereoscopic microscope, copper plating from a hole wall sank in, and the number of punching hits measured the maximum of distance.

Drill abrasion loss: About the drill cutting edge used when measuring hole wall granularity, width-of-tooth length when the number of punching hits becomes 6,000 holes before using it for punching was observed with the stereoscopic microscope, and abrasion loss was measured.

[0044]

[Table 1]

| 項 目                    |            | 実施例 1  | 実施例 2  | 比較例 1  | 比較例 2  |
|------------------------|------------|--------|--------|--------|--------|
| 厚さ (mm)                |            | 0. 7 6 | 0. 7 6 | 0. 7 4 | 0. 7 5 |
| 吸<br>水<br>率<br>(%)     | P C T - 2  | 0. 1 2 | 0. 1 2 | 0. 1 3 | 0. 1 4 |
|                        | P C T - 6  | 0. 4 8 | 0. 4 8 | 0. 4 9 | 0. 4 8 |
|                        | P C T - 10 | 0. 5 2 | 0. 5 2 | 0. 5 5 | 0. 5 6 |
| は耐<br>ん熱<br>だ性         | 常態         | 5 5 5  | 2 2 2  | 5 5 5  | 5 5 5  |
|                        | P C T - 1  | 5 5 5  | 1 1 1  | 5 5 5  | 5 5 5  |
| 誘電率                    |            | 2. 7 7 | 2. 7 8 | 3. 5 0 | 3. 4 8 |
| 誘電正接                   |            | 4. 2   | 4. 2   | 5. 3   | 5. 2   |
| 穴壁粗さ ( $\mu\text{m}$ ) |            | 8      | 8      | 1 0    | 2 0    |
| 摩耗量 ( $\mu\text{m}$ )  |            | 2 1    | 2 2    | 3 5    | 5 8    |

[0045] The preparation 2 of a compatibility-ized resin solution (B) which carried out slurring, a 2-bis (4-SHIANATO phenyl) propane (use of the same product as what was used by preparation of a compatibility-ized resin solution (A) which carried out slurring) The 100 weight sections same about each compound used in preparation of a compatibility-ized resin solution (B) which carried out slurring below, The Pori (2, 6-dimethyl -1, 4 phenylene) ether 20 weight section, The heating dissolution of the 2, 4, and 6-tris (TORIBUROMO phenoxy)-1,3,5-triazine 18 weight section is carried out at the toluene 45 weight section as a flame retarder which does not have the P-(alpha-cumyl) phenol 1 weight section and a cyanate ester compound, and reactivity. The compatibility-ized resin solution was prepared by reacting the manganese-naphthenate 0.03 weight section as a metal system reaction catalyst, and making the solution temperature after addition react as 120 degrees C. The compatibility-ized resin solution (B) which threw this compatibility-ized resin solution into 90 degrees C for 18 weight sections after cooling (Dai-Ichi Kogyo Seiyaku Co., Ltd. make trade name SR-245), carries out injection churning, was subsequently made to carry out slurring of the methyl-ethyl-ketone 92 weight section, and added and carried out slurring of the zinc-naphthenate 0.0125 weight section as said P-(alpha-cumyl) phenol 11 weight section and a metal system reaction catalyst after cooling at 40 more degrees C or less was prepared.

[0046] The example 3 epoxy-resin (oil-ized shell epoxy incorporated company make and DER331L (trade name) are used) 100 weight section and the triethyl tetramine 10 weight section were blended, and using a methyl ethyl ketone as a solvent, as solid content became 2 % of the weight, it prepared the binder varnish. The binder was made to adhere by carrying out sinking-in desiccation of this binder varnish so that the coating weight after desiccation may become the nonwoven fabric (the basis weight of 70g/m<sup>2</sup>, Kuraray Make, and BEKUTORAN (trade name) are used) manufactured by the wet method using the liquid crystal polyarylate fiber expressed with (1a) of \*\* 1 with 10 % of the weight. Next, sinking-in desiccation of the compatibility-ized resin solution (B) which carried out slurring to the

liquid crystal polyarylate fiber nonwoven fabric to which the binder was made to adhere was carried out, and the prepreg whose thickness after desiccation is 0.70mm was produced. Next, the copper foil with a thickness of 18 micrometers was further put on those both sides, heating pressurization was carried out for 90 minutes by the temperature of 180 degrees C, and pressure 2.5MPa, and copper clad laminate was produced for this prepreg a two-sheet pile and by heating at 230 more degrees C for 2 hours.

[0047] The example 4 bromination epoxy resin (Mitsui Chemicals, Inc. make and EPO MIKKU R-232 (trade name) are used) 100 weight section, In the phenol resin (Dainippon Ink & Chemicals, Inc. make and FENO light LF 4871 (trade name) are used) 25 weight section The binder varnish which blended the 1-cyanoethyl-2-ethyl-4-methylimidazole (Shikoku Chemicals Corp. make and 2E4 MZ-CN (trade name) are used) 0.1 weight section as a hardening accelerator was used, prepreg was produced like the example 3 below, and copper clad laminate was produced.

[0048] It was made not to make example 5 binder adhere, and also prepreg was produced like the example 3, and copper clad laminate was produced.

[0049] The coating weight of example 6 binder was made to become 3 % of the weight, and also prepreg was produced like the example 3, and copper clad laminate was produced.

[0050] The coating weight of example 7 binder was made to become 20 % of the weight, and also prepreg was produced like the example 3, and copper clad laminate was produced.

[0051] The example of comparison 3 epoxy-resin (oil-ized shell epoxy incorporated company make and Epicoat 1001 (trade name) are used) 100 weight section and 0.8Eq of dicyandiamides were dissolved in the methyl ethyl ketone so that solid content might become 20 % of the weight, and the varnish was prepared. Sinking-in desiccation of this varnish was carried out at glass fabrics (the same product as the example 2 of a comparison is used), and the prepreg whose thickness after desiccation is 0.15mm was produced. The copper foil with a thickness of 18 micrometers was further put on those both sides, and copper clad laminate was produced [ this prepreg ] for five sheets a two-sheet pile and by carrying out heating pressurization for 90 minutes by the temperature of 170 degrees C, and pressure 3MPa.

[0052] About the copper clad laminate produced in the example 3 of a comparison in an example 3 - 7 lists, thickness, water absorption, solder thermal resistance, and a dielectric constant were investigated. Moreover, the drill investigated the hole wall granularity and drill abrasion loss at the time of \*\* of almsgiving of punching processing like the examples 1 and 2 of a comparison to copper clad laminate at an example 1 and 2 lists. In addition, it investigated [ thermal resistance / solder ] also about the conditions of PCT-2. These results are shown in Table 2 and 3.

[0053]

[Table 2]



| 項 目                    |        | 実施例 3  | 実施例 4  | 実施例 5  | 実施例 6  |
|------------------------|--------|--------|--------|--------|--------|
| 厚さ (mm)                |        | 0. 8 2 | 0. 8 2 | 0. 8 1 | 0. 8 1 |
| 吸水率 (%)                | PCT-2  | 0. 3 0 | 0. 2 9 | 0. 2 2 | 0. 2 3 |
|                        | PCT-6  | 0. 4 2 | 0. 4 2 | 0. 3 8 | 0. 3 8 |
|                        | PCT-10 | 0. 5 8 | 0. 5 7 | 0. 5 2 | 0. 5 3 |
| は耐<br>ん熱<br>だ性         | 常態     | 5 5 5  | 5 5 5  | 5 5 5  | 5 5 5  |
|                        | PCT-1  | 5 5 5  | 5 5 5  | 1 1 1  | 2 1 1  |
|                        | PCT-2  | 5 5 5  | 5 5 5  | 1 1 1  | 1 1 1  |
| 誘電率                    |        | 2. 7 9 | 2. 7 9 | 2. 7 6 | 2. 7 6 |
| 誘電正接                   |        | 4. 5   | 4. 5   | 4. 2   | 4. 8   |
| 穴壁粗さ ( $\mu\text{m}$ ) |        | 8      | 8      | 8      | 8      |
| 摩耗量 ( $\mu\text{m}$ )  |        | 2 5    | 2 5    | 2 8    | 2 8    |

[0054]

[Table.3]

| 項 目             |          | 実施例 7  | 比較例 3  |
|-----------------|----------|--------|--------|
| 厚さ (mm)         |          | 0. 8 2 | 0. 7 5 |
| 吸水率 (%)         | P C T-2  | 0. 3 6 | 0. 4 0 |
|                 | P C T-6  | 0. 4 8 | 0. 7 0 |
|                 | P C T-10 | 0. 6 6 | 1. 2 0 |
| は耐<br>ん熱<br>だ性  | 常態       | 5 5 5  | 5 5 5  |
|                 | P C T-1  | 5 5 5  | 5 5 5  |
|                 | P C T-2  | 5 5 5  | 5 5 5  |
| 誘電率             |          | 2. 8 0 | 4. 1 0 |
| 誘電正接            |          | 5. 2   | 1 8. 1 |
| 穴壁粗さ ( $\mu$ m) |          | 8      | 1 1 5  |
| 摩耗量 ( $\mu$ m)  |          | 2 5    | 6 8    |

[0055]

[Effect of the Invention] The laminate which becomes this invention has a dielectric constant and small water absorption, and is a laminate also with easy punching processing by the drill which can be fabricated below 200 degrees C.

[Translation done.]

**\* NOTICES \***

**JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.**

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

**CLAIMS**

---

[Claim(s)]

[Claim 1] Prepreg which becomes considering the cyanate resin constituent which uses liquid crystal polyarylate fiber as a fiber base material, and uses cyanate resin, a univalent phenols compound, and polyphenylene ether resin as an indispensable component as a matrix.

[Claim 2] Prepreg according to claim 1 whose fiber base material is a liquid crystal polyarylate fiber base material to which the binder was made to adhere.

[Claim 3] The laminate which comes to carry out heating pressurization of the prepreg according to claim 1 or 2.

---

[Translation done.]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2000-336188

(P2000-336188A)

(43)公開日 平成12年12月5日(2000.12.5)

| (51)Int.Cl.     | 識別記号  | F I           | キーワード(参考)         |
|-----------------|-------|---------------|-------------------|
| C 0 8 J 5/24    | C E Z | C 0 8 J 5/24  | C E Z 4 F 0 7 2   |
| B 2 9 C 70/06   |       | B 3 2 B 15/08 | 1 0 5 A 4 F 1 0 0 |
| B 3 2 B 15/08   | 1 0 5 | H 0 5 K 1/03  | 6 1 0 T 4 F 2 0 5 |
| H 0 5 K 1/03    | 6 1 0 | B 2 9 C 67/14 | G                 |
| // B 2 9 L 9:00 |       |               |                   |

審査請求 未請求 請求項の数3 O L (全 10 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願平11-149203

(22)出願日 平成11年5月28日(1999.5.28)

(31)優先権主張番号 特願平11-78685

(32)優先日 平成11年3月23日(1999.3.23)

(33)優先権主張国 日本 (J P)

(71)出願人 000004455

日立化成工業株式会社

東京都新宿区西新宿2丁目1番1号

(72)発明者 杉村 猛

茨城県下館市大字小川1500番地 日立化成

工業株式会社下館工場内

(72)発明者 根岸 春巳

茨城県下館市大字小川1500番地 日立化成

工業株式会社下館工場内

(74)代理人 100085305

弁理士 廣瀬 章

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 プリブレグ及び積層板

(57)【要約】

【課題】 低誘電率・低誘電正接でありドリルによる穴あけ加工を施すとき穴壁粗さが小さく、ドリル刃の摩耗量を小さくできる積層板を提供する。

【解決手段】 液晶ポリアリレート繊維を繊維基材とし、シアナート樹脂、1価フェノール類化合物及びポリフェニレンエーテル樹脂を必須成分とするシアナート樹脂組成物をマトリックスとしてなるプリブレグを加熱加圧した積層板。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 液晶ポリアリレート繊維を繊維基材とし、シアナート樹脂、1価フェノール類化合物及びポリフェニレンエーテル樹脂を必須成分とするシアナート樹脂組成物をマトリックスとしてなるアブリレグ。

【請求項2】 繊維基材が結合剤を付着させた液晶ポリアリレート繊維基材である請求項1に記載のアブリレグ。

【請求項3】 請求項1又は2に記載のアブリレグを加熱加圧してなる積層板。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、アブリレグ及び積層板に関する。

## 【0002】

【従来の技術】プリント配線板用積層板は、電気絶縁性樹脂組成物をマトリックスとするアブリレグを所定枚数重ね、加熱加圧して一体化したものである。プリント回路をサブトラクティブ法により形成する場合には、金属張積層板が用いられる。この金属張積層板は、アブリレグの表面（片面又は両面）に銅はくなどの金属はくを重ねて加熱加圧することにより製造される。電気絶縁性樹脂としては、フェノール樹脂、エポキシ樹脂、ポリイミド樹脂、ビスマレイミドトリアジン樹脂などのような熱硬化性樹脂が汎用され、フッ素樹脂やポリフェニレンエーテル樹脂などのような熱可塑性樹脂が用いられることもある。

【0003】近年、コンピュータ等の情報処理機器にみられる高速演算化及び移動体通信や衛星通信等にみられる高周波化に対応するため、低誘電率・低誘電正接の積層板が求められるようになってきている。シアナート樹脂、1価フェノール類化合物及びポリフェニレンエーテル樹脂を必須成分とするシアナート樹脂組成物をマトリックスとし、Sガラス繊維やDガラス繊維を繊維基材とするアブリレグを用いた積層板は、このような要求をある程度満たす積層板として注目されている。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、このような積層板であっても、1GHzで測定した誘電率が、3.5程度であり、かつ、積層板にドリルによる穴あけ加工を施すとき、穴壁粗さが大きくなりまたドリル摩耗量も大きくなるという欠点があった。

【0005】請求項1に記載の発明は、積層板としたときに、3.0以下という低誘電率でかつ低誘電正接を有し、ドリルによる穴あけ加工を施すとき穴壁粗さが小さ

く、ドリル刃の摩耗量を小さくできるアブリレグ提供することを課題とする。また、請求項2に記載の発明は、請求項1に記載の発明の課題に加えて、はんだ耐熱性が良好にすることを課題とする。さらに請求項3に記載の発明は、3.0以下という低誘電率でかつ低誘電正接を有し、ドリルによる穴あけ加工を施すとき穴壁粗さが小さく、ドリル刃の摩耗量が小さい積層板を提供することを課題とする。

## 【0006】

10 【課題を解決するための手段】請求項1に記載の発明は、液晶ポリアリレート繊維を繊維基材とし、シアナート樹脂、1価フェノール類化合物及びポリフェニレンエーテル樹脂を必須成分とするシアナート樹脂組成物をマトリックスとしてなるアブリレグである。

20 【0007】液晶ポリアリレート繊維に、シアナート樹脂、1価フェノール類化合物及びポリフェニレンエーテル樹脂を必須成分とするシアナート樹脂組成物を直接マトリックスとすると積層板としたとき、はんだ耐熱性が悪くなる傾向がある。この点は繊維基材に結合剤を付着させておくことにより解決できる。すなわち、請求項2に記載の発明は、繊維基材が結合剤を付着させた液晶ポリアリレート繊維基材である請求項1に記載のアブリレグである。

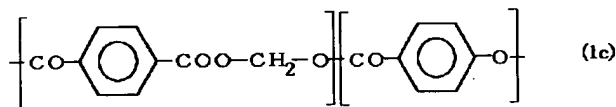
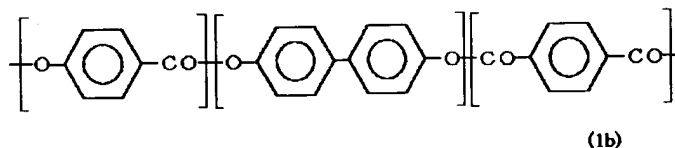
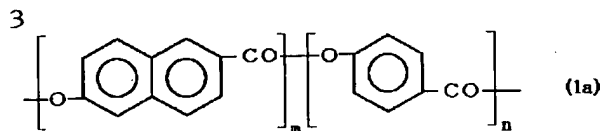
【0008】さらに請求項3に記載の発明は、請求項1又は2に記載のアブリレグを加熱加圧してなる積層板である。

## 【0009】

30 【発明の実施の形態】液晶ポリアリレートとしては特に制限されるものではないが、ヒドロキシナフトエ酸とヒドロキシ安息香酸の共重合体である全芳香族ポリエステルを用いることが好ましい。このポリアリレートは、化1の(1a)に示すような構造をもつポリアリレートである。化1の(1a)において、 $m=20\sim50$ 、 $n=80\sim50$ の範囲で組み合わせることができるとされているが、液晶ポリマーを熔融重合させる際の粘度を小さくできることから、 $m=35\sim45$ 、 $n=55\sim65$ のものが好ましい。化1の(1a)に示すような構造をもつポリアリレートのほかに、ヒドロキシ安息香酸、芳香族ジオール及びフタル酸を共重合させた全芳香族ポリエステル(化1の(1b)参照)又はポリエチレンテレフタレートとヒドロキシ安息香酸とを共重合させた全芳香族ポリエステル(化1の(1c)参照)も使用することができる。

## 【0010】

## 【化1】



【0011】かかる液晶ポリアリレートは溶融紡糸法により紡糸することにより繊維とされる。液晶ポリアリレート繊維基材の形態としては不織布を用いるのが好ましい。液晶ポリアリレート繊維不織布は、ポリアリレートバルブ及び短繊維のみで構成されており、他のバインダーや第三成分を使用しないため、優れたポリマーの特性がそのまま反映される。さらに、不織布であることにより、ドリル切削時の穴壁粗さを小さくし、かつドリル刃の摩耗性を少なくできる効果をより大きくすることができる。液晶ポリアリレート繊維不織布の製造方法としては、乾式法と湿式法とが知られている。乾式法においては、不織布の引っ張り強度を確保するために熱キャレンジ工程と呼ばれる180～280℃に加熱したロールを通過させ、液晶ポリアリレート繊維を溶融圧着させる工程が必要となる。この熱キャレンジ工程において、原料繊維が溶融するほか熱変形により偏平化する。これにより、液晶ポリアリレート繊維基材の見掛け密度が大きくなり、アリアレグを製造するときの含浸性が低下する傾向があることから、湿式法により製造された液晶ポリアリレート不織布を用いるのが好ましい。また、乾式法によるばあいであっても、熱キャレンジ工程において、通常、ロールに被加工物が融着するのを防止するために使用されるシリコン系の離型剤は使用しないのが好ましい。

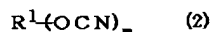
【0012】繊維基材に付着させる結合剤としては、分子量が2,000以下の低分子量のエポキシ樹脂を使用することができる。このほか、アミノシラン系カップリング剤、尿素シラン系結合剤、アクリル樹脂、エポキシ変性アクリル樹脂なども使用することができる。この際にプリント配線板製造後のリフローはんだや乾燥工程等の熱履歴工程で加熱変色を生じないものを選択するのが好ましい。結合剤の付着量は、繊維基材100重量部に対して2～15重量部とするのが好ましい。結合剤の付着量が2重量部未満であると積層板としたときのはんだ耐熱性が悪くなる傾向があり、結合剤の付着量が15重量部を超えると吸水しやすく、また誘電率も大きくなる傾向がある。

【0013】本発明においてアリアレグは、ポリフェニル\*50

\*レンエーテル樹脂を芳香族炭化水素系溶媒に加熱溶解し、次いで、その溶液中に、シアネートエステル類化合物及び1価フェノール類化合物、必要により金属系反応触媒、難燃剤など他の成分を加えてシアネート樹脂とポリフェニレンエーテル樹脂との相溶化樹脂溶液（以下単に相溶化樹脂溶液とする）を調製し、これにケトン系溶媒を投入攪拌することにより、又はケトン系溶媒に相溶化樹脂溶液を投入攪拌することにより、相溶化樹脂溶液を懸濁化し、これを液晶ポリアリレート繊維基材に含浸し、溶媒を除去することにより作製される。

【0014】本発明で使用されるシアネートエステル類化合物は、2個以上のシアネート基を有する次の化2の（2）で表されるシアネートエステル類化合物である。

【化2】



（ただし、 $m$ は2～10の整数、 $\text{R}^1$ は芳香族の多価の有機基、シアネート基は有機基の芳香環に直接結合している。）

かかるシアネートエステル類化合物の一部をオリゴマーとしたものであってもよい。

【0015】シアネートエステル類化合物のオリゴマーは、シアネートエステル類化合物を触媒の存在下に、又は不存在下に重合させて得られる。触媒としては、鉍酸、ルイス酸、炭酸ナトリウム又は塩化リチウムのような塩類、トリブチルホスフィンのようなリン酸エステル類などが挙げられる。触媒が存在する場合としない場合では反応温度が異なり、前者は100～140℃、後者は140～170℃で反応させる。この重合反応により、シアネート基が三量化することによってトリアジン環が形成される。オリゴマーは、数平均分子量が400～6000となるように重合させるのが好ましい。オリゴマーの数平均分子量は、反応中に一定時間間隔でサンプリングし、テトラヒドロフラン溶液としてゲルパーミエーションクロマトグラフィーにより測定することで制御することができる。

【0016】化2の（2）で表されるシアネートエステル類化合物は、一般に、対応する多価のフェノール系化

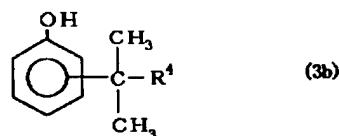
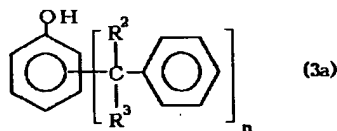
5

化合物をハロゲン化シアンと反応させる公知の方法（例えば、特公昭41-1928号公報参照）によって調製される。かかるシアネートエステル類化合物としては、

1, 3-ジシアナートベンゼン、1, 4-ジシアナートベンゼン、1, 3, 5-トリシアナートベンゼン、1, 3-ジシアナートナフタレン、1, 4-ジシアナートナフタレン、1, 6-ジシアナートナフタレン、1, 8-ジシアナートナフタレン、2, 6-ジシアナートナフタレン、2, 7-ジシアナートナフタレン、1, 3, 6-トリシアナートナフタレン、4, 4'-ジシアナートビフェニル、ビス(4-シアナートフェニル)プロパン、2, 2'-ビス(4-シアナートフェニル)プロパン、2, 2'-ビス(3, 5-ジクロロ-4-シアナートフェニル)プロパン、2, 2'-ビス(3, 5-ジプロモ-4-シアナートフェニル)プロパン、ビス(4-シアナートフェニル)エーテル、ビス(4-シアナートフェニル)チオエーテル、ビス(4-シアナートフェニル)スルホン、トリス(4-シアナートフェニル)ホスファイト、トリス(4-シアナートフェニル)ホスフェート、フェノール樹脂とハロゲン化シアンとの反応により得られるベンゼン多核体のポリシアナート（例えば、特公昭45-11712号公報、特公昭55-9433号公報参照）などが挙げられる。これらのシアネートエステル類化合物は、単独で使用してもよく、2種類以上を組み合わせ使用してもよい。入手容易であり、かつ最終樹脂に良好な性質を与えるという点から、2, 2'-ビス(4-シアナートフェニル)プロパン、2, 2'-ビス(3, 5-ジメチル-4-シアナートフェニル)メタンのように、対称構造を有し、かつ橋絡部に縮合環を有しない2個のシアネートエステル類化合物が特に好ましい。

【0017】本発明で使用される1価フェノール類化合物としては、化3の(3a)又は(3b)で示される1価フェノール類が挙げられる。

【化3】



(nは1~2の整数であり、R<sup>2</sup>及びR<sup>3</sup>は水素原子又は炭素数1~4の低級アルキル基を表し、それぞれ同じであっても異なってもよい。また、R<sup>4</sup>は-C H<sub>3</sub>、-CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>又は-CH<sub>2</sub>C(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>を表す。)

化3の(3a)で表される1価フェノール類化合物としては、例えば、P-(α-クミル)フェノールが挙げら

6

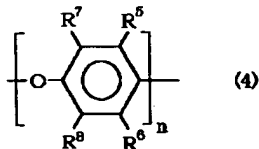
れる。また、化3の(3b)で表される1価フェノール類化合物としては、例えば、p-tert-ブチルフェノール、p-tert-アミルフェノール、p-tert-オクチルフェノールが挙げられ、その中でもp-tert-オクチルフェノールが好ましい。これらの1価フェノール類化合物は、一種類を単独で用いてもよく、二種類以上を組み合わせ用いてもよい。

【0018】シアネートエステル類化合物が有するシアナト基自体は極めて極性の強い基であるが、このシアナト基が三量化して生成するトリアジン環は対称な構造であり、このため硬化物の誘電率及び誘電正接が小さくなる。従って、現在公知の熱硬化性樹脂の中では最も低い誘電率及び誘電正接の硬化物が得られる。しかしながら、実際の硬化反応においては、シアナト基全部が反応してトリアジン環を生成するということは不可能であり、硬化反応の進行に伴って反応系が流動性を失い、未反応のシアナト基が系内に残存し誘電率及び誘電正接が高くなる。1価フェノール類をシアネートエステル類化合物に付加させ、イミドカーボネート化することによりシアナト基が系内に残存しないようにして誘電率及び誘電正接を低くすることができる。このようなことから、1価フェノール類の配合量は、シアネートエステル類化合物100重量部に対して4~30重量部とすることが好ましい。4重量部未満では誘電率及び誘電正接を低くする効果が小さくなる傾向にあり、30重量部を超えるとかえって誘電率及び誘電正接が高くなる傾向にある。このことから、シアネートエステル類化合物100重量部に対して1価フェノール類を5~25重量部配合するのがより好ましく、7~20重量部配合するのが特に好ましい。

【0019】本発明で使用される1価フェノール類化合物は、シアネートエステル類化合物と共に前記の適正配合量の全部を初期から反応系に投入しておいてもよく、又は初期は前記の適正配合量の一部を反応系に投入し、冷却後残りの配合量を投入してもよい。

【0020】本発明で使用されるポリフェニレンエーテル樹脂は、化4の(4)で示される構造単位を有している樹脂であり、単環式フェノールを重縮合させて得られる。

40 【化4】



(ただし、R<sup>5</sup>、R<sup>6</sup>、R<sup>7</sup>及びR<sup>8</sup>は炭素数1~3の低級アルキル基又は水素原子でありR<sup>7</sup>とR<sup>8</sup>のうち少なくとも一方は低級アルキル基である)

【0021】また、化4の(4)で示される構造を根幹とし、この根幹にビニル芳香族化合物をグラフト重合し

て得られるグラフト共重合体も使用することができる。

【0022】ポリフェニレンエーテル樹脂の合成に使用される単環式フェノールとしては、2, 6-ジメチルフェノール、2, 6-ジエチルフェノール、2, 6-ジプロピルフェノール、2-メチル-6-エチルフェノール、2-メチル-6-プロピルフェノール、2-エチル-6-プロピルフェノール、m-クレゾール、2, 3-ジメチルフェノール、2, 3-ジプロピルフェノール、2-メチル-3-エチルフェノール、2-メチル-3-プロピルフェノール、2-エチル-3-メチルフェノール、2-エチル-3-プロピルフェノール、2-プロピル-3-エチルフェノール、2, 3, 6-トリメチルフェノール、2, 3, 6-トリエチルフェノール、2, 3, 6-トリプロピルフェノール、2, 6-ジメチル-3-エチルフェノール、2, 6-ジメチル-3-プロピルフェノール等が挙げられる。

【0023】これら単環式フェノールの1種類以上の重縮合により得られるポリフェニレンエーテル樹脂を具体的に例示すると、ポリ(2, 6-ジメチル-1, 4-フェニレン)エーテル、ポリ(2, 6-ジエチル-1, 4-フェニレン)エーテル、ポリ(2, 6-ジプロピル-1, 4-フェニレン)エーテル、ポリ(2-メチル-6-エチル-1, 4-フェニレン)エーテル、ポリ(2-メチル-6-プロピル-1, 4-フェニレン)エーテル、ポリ(2-エチル-6-プロピル-1, 4-フェニレン)エーテル、2, 6-ジメチルフェノール/2, 3, 6-トリメチルフェノール共重合体、2, 6-ジメチルフェノール/2, 3, 6-トリメチルフェノール共重合体、2, 6-ジエチルフェノール/2, 3, 6-トリメチルフェノール共重合体、2, 6-ジプロピルフェノール/2, 3, 6-トリメチルフェノール共重合体、ポリ(2, 6-ジメチル-1, 4-フェニレン)エーテルにスチレンをグラフト重合したグラフト共重合体、2, 6-ジメチルフェノール/2, 3, 6-トリメチルフェノール共重合体にスチレンをグラフト重合したグラフト共重合体が挙げられる。また、ポリフェニレンエーテル樹脂はポリスチレンなどとのアロイ化ポリマーの形で市販されることがある。このようなアロイ化ポリマーも使用できる。アロイ化ポリマーとしては、ポリ(2, 6-ジメチル-1, 4-フェニレン)エーテルとポリスチレンとのアロイ化ポリマー、ポリ(2, 6-ジメチル-1, 4-フェニレン)エーテルとスチレン-ブタジエン共ポリマーとのアロイ化ポリマーが挙げられる。積層板としたときの誘電特性の観点から、アロイ化ポリマー中のポリ(2, 6-ジメチル-1, 4-フェニレン)エーテルの成分量が、50重量%以上含有されるようなアロイ化ポリマーであることが好ましく、65重量%以上含有されるようなアロイ化ポリマーであることがより好ましい。

【0024】ポリフェニレンエーテル樹脂の配合量は、シアネートエステル類化合物100重量部に対して5~300重量部とすることが好ましい。配合量が5重量部未満では誘電率及び誘電正接を低くする効果が小さくなる傾向にあり、30重量部を超えると懸濁化した相溶化樹脂溶液の粘度が高くなり流動性・成形性が悪くなる。このことから、ポリフェニレンエーテル樹脂の配合量は、シアネートエステル類化合物100重量部に対して10~200重量部とすることがより好ましく、10~100重量部とすることが特に好ましい。

【0025】必要により、マトリックス中に難燃剤を加えておくこともできる。難燃剤は懸濁化した相溶化樹脂溶液を調製するときに配合する必要があることから、シアネートエステル類化合物と反応性を有しない難燃剤が好ましい。このような難燃剤としては、1, 2-ジプロモ-4-(1, 2-ジプロモエチル)シクロヘキサン、テトラプロモシクロヘキサン、ヘキサプロモシクロデカン、ポリプロモジフェニルエーテル、臭素化ポリスチレン、臭素化ポリカーボネイト、2, 4, 6-トリス(トリプロモフェノキシ)-1, 3, 5-トリアジンのような臭素化トリフェニルイソシアヌレート系難燃剤などが挙げられる。これらの中でも、1, 2-ジプロモ-4-(1, 2-ジプロモエチル)シクロヘキサン、テトラプロモシクロヘキサン、ヘキサプロモシクロデカン、2, 4, 6-トリス(トリプロモフェノキシ)-1, 3, 5-トリアジンは積層板としたときの誘電特性が良好となるので好ましい。

【0026】難燃剤を加えるときは、シアネートエステル類化合物、1価フェノール類化合物及びポリフェニレンエーテル樹脂の総量100重量部に対して5~30重量部とすることが好ましい。シアネートエステル類化合物、1価フェノール類化合物及びポリフェニレンエーテル樹脂の総量100重量部に対して難燃剤の配合量が5重量部未満では耐燃性が不十分となる傾向にあり、30重量部を超えると積層板の耐熱性が低下する傾向にある。このことから、シアネートエステル類化合物、1価フェノール類化合物及びポリフェニレンエーテル樹脂の総量100重量部に対して8~25重量部とすることがより好ましく、10~20重量部とすることが特に好ましい。

【0027】相溶化樹脂溶液を調製するときに必要により用いられる金属系反応触媒としては、ナフテン酸鉛、ナフテン酸コバルト、ナフテン酸鉄(III)、ナフテン酸ニッケル、ナフテン酸亜鉛、ナフテン酸銅、ナフテン酸マンガ、2-エチルシクロヘキサンコバルトなどの有機金属塩、塩化スズ、塩化亜鉛、塩化アルミニウムなどの金属塩化物、トリエチレンジアミンなどの有機塩基などが挙げられる。特に、有機金属塩は、添加量が少なく済むことから好ましい。シアネートエステル類化合物は、加熱あるいは加圧下に反応してトリアジン環を生成



し網状構造を形成して硬化する。これら金属系反応触媒はこの反応を促進する作用をする。トリアジン環を生成する反応は、相溶化樹脂溶液を調製するとき及びアリアレグとするときに一部が進行し、アリアレグを加熱加圧して積層板を製造するときに残りが進行する。

【0028】金属系反応触媒の配合量は、シアネートエステル類化合物に対して1~300ppmとすることが好ましく、5~200ppmとすることが好ましく、10~100ppmとすることが特に好ましい。配合量が1ppm未満の場合は効果が小さくなる傾向にあり、300ppmを超えると反応が速くなりすぎる傾向にある。金属系反応触媒は、相溶化樹脂溶液を調製するときの反応促進及び積層板製造時の硬化促進の両様の作用をするが、相溶化樹脂溶液を調製する際に両様の作用をするに足りる量を一時にまとめて配合してもよく、反応促進剤として作用する分と硬化促進剤として作用する分に分割して配合してもよい。なお、硬化促進剤として作用する分を分割して配合するときは、硬化促進剤として作用する分を懸濁化した相溶化樹脂溶液に添加する。反応促進剤として作用する分と硬化促進剤として作用する分に分割して添加するときには、相溶化樹脂溶液を調製する際の反応促進剤と積層板製造時の硬化促進剤で同一の金属系反応触媒を単独で用いてもよく、二種類以上を組み合わせて用いてもよい。

【0029】相溶化樹脂溶液を調製する際に使用される芳香族炭化水素系溶媒は、ポリフェニレンエーテル樹脂を加熱溶解し、さらに、シアネートエステル類化合物と1価フェノール類化合物の反応とポリフェニレンエーテル樹脂との相溶化を行う際の反応溶媒となる。芳香族炭化水素系溶媒は、沸点が50~170℃の範囲にあるものが好ましい。芳香族炭化水素系溶媒の沸点が50℃未満であると、アリアレグを製造するときに溶媒が揮発し易く、揮発によって濃度及び粘度が変化することから、繊維基材への含浸制御が困難となる傾向を示す。また沸点が170℃を超えるとアリアレグ中に残存する溶媒量が多くなって、最終的に積層板としたときボイドを発生させ、耐熱性が低下する傾向を示す。

【0030】本発明において使用される芳香族炭化水素系溶媒としては、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、イソプロピルベンゼン、メシチレンなどが挙げられる。これらのなかでは、トルエンが特に好ましいが、これに制限されず、他の芳香族炭化水素系溶媒も使用可能である。勿論単一の芳香族炭化水素系溶媒を使用してもよく、2種以上を組み合わせて使用してもよい。

【0031】また、芳香族炭化水素系溶媒は、ポリフェニレンエーテル樹脂100重量部に対して100~500重量部とするのが好ましく、150~300重量部が特に好ましい。ポリフェニレンエーテル樹脂100重量部に対して芳香族炭化水素系溶媒が100重量部未満であると粘度が高くなるために相溶化樹脂溶液の取り扱い

が困難となる傾向があり、500重量部を超えるとオリゴマー化するとき要する時間が長くなる傾向がある。

【0032】ケトン系溶媒は、相溶化樹脂溶液を懸濁化させるために添加され、相溶化樹脂の溶解性が低いいわゆる貧溶媒として作用する。ケトン系溶媒は、沸点が50~170℃の範囲にあるものが好ましい。ケトン系溶媒の沸点が50℃未満であると、アリアレグを製造するときに溶媒が揮発し易く、揮発によって濃度及び粘度が変化することから、繊維基材への含浸制御が困難となる傾向を示す。また沸点が170℃を超えるとアリアレグ中に残存する溶媒量が多くなって、最終的に積層板としたときボイドを発生させ、耐熱性が低下する傾向を示す。本発明において使用されるケトン系溶媒としては、アセトン、メチルエチルケトン、2-ペンタノン、3-ペンタノン、メチルイソブチルケトン、2-ヘキサノン、シクロペンタノン、2-ヘプタノン、シクロヘキサノンなどが挙げられる。これらのなかでは、メチルエチルケトンが特に好ましいが、これに制限されず、他のケトン系溶媒も使用可能である。勿論単一のケトン系溶媒を使用してもよく、2種以上を組み合わせて使用してもよい。また、ケトン系溶媒は、相溶化樹脂溶液中に投入攪拌してもよく、ケトン系溶媒中に相溶化樹脂溶液を投入攪拌してもよい。

【0033】ケトン系溶媒は、芳香族炭化水素系溶媒100重量部に対して50~500重量部の範囲で使用するのが好ましく、100~200重量部の範囲で使用するのが特に好ましい。ケトン系溶媒の使用量が50重量部未満であると相溶化樹脂が十分に懸濁化しない傾向があり、500重量部を超えると溶媒量が多すぎることから、繊維基材に含浸乾燥後のすなわち、液垂れ、発泡、すじむらなどにより表面を平滑にすることが困難となり外観が悪くなる傾向がある。

【0034】芳香族炭化水素系溶媒及びケトン系溶媒のほかに、必要に応じて、他の溶媒を併用することもできる。ただ、相溶化樹脂溶液の懸濁状態を変化させない種類及び量の範囲内である必要がある。併用できる溶媒としては、トリクロロエチレン、クロロベンゼンなどのハロゲン化炭化水素類、N、N-ジメチルホルムアミド、N、N-ジメチルアセトアミドなどのアミド系溶媒、N-メチルピロリドン等の窒素系溶媒などが挙げられる。

これらの溶媒は単独で併用してもよく2種類以上を組み合わせて併用してもよい。

【0035】本発明のシアネート樹脂組成物の製造方法においては、シアネート樹脂とポリフェニレンエーテル樹脂との相溶化樹脂溶液を製造する際に、シアネートエステル類化合物の反応率を直接測定することなく、硬化時間を測定する事で反応終点を決定する。この際、相溶化樹脂溶液に1価フェノール類化合物とケトン系溶媒を添加することで、相溶化樹脂溶液を擬似的に最終配合と同等の状態にすることができ、この時の硬化時間を測定

することで反応率の経時変化を推定することが可能となる。添加する1価フェノール類化合物とケトン系溶媒の配合量は、相溶化樹脂溶液が懸濁化された時の成分比と同じになるように調整すればいい。硬化時間は、相溶化樹脂溶液をサンプリングして、一定温度の熱板上に置き、ゲル化するまでの時間を測定することにより知ることができる。

【0036】懸濁化した相溶化樹脂溶液は、本発明のアリアレートの作製に供される。すなわち、懸濁化した相溶化樹脂溶液を液晶ポリアリレート繊維基材に含浸乾燥することにより液晶ポリアリレート繊維を繊維基材とし、シアナート樹脂、1価フェノール類化合物及びポリフェニレンエーテル樹脂を必須成分とするシアナート樹脂組成物をマトリックスとしてなるアリアレートを作製することができる。また、このアリアレートを、本発明の積層板の作製に供される。すなわち、アリアレートを1枚又は任意の枚数重ねて加熱加圧することにより積層板を作製する。積層板を作製するときに銅はくなど金属はくをアリアレートの片面又は両面に重ねることにより金属張積層板とすることができる。

#### 【0037】

【実施例】懸濁化した相溶化樹脂溶液(A)の調製

2、2-ビス(4-シアナトフェニル)プロパン(旭チバ株式会社製 Arocy B-10(商品名)を使用)100重量部、ポリ(2,6-ジメチル-1,4-フェニレン)エーテル(日本ジーイープラスチック株式会社製 ノリルPKN4752(商品名)を使用)20重量部及びP-( $\alpha$ -クミル)フェノール(サンテクノケミカル株式会社製 PCP(商品名)を使用)1重量部をトルエン40重量部に加熱溶解し、金属系反応触媒としてナフテン酸マンガ(マンガ含有量10%、日本化学産業株式会社製を使用)0.03重量部を添加後液温を120℃として反応させることにより相溶化樹脂溶液を調製した。この相溶化樹脂溶液を90℃に冷却後シアネートエステル類化合物と反応性を有しない難燃剤として2,4,6-トリス(トリプロモフェノキシ)-1,3,5-トリアジン(第一工業製薬株式会社製 商品名SR-245)18重量部を投入し、次いでメチルエチルケトン82重量部を投入攪拌して懸濁化させ、更に40℃以下に冷却後に前記P-( $\alpha$ -クミル)フェノール11重量部、金属系反応触媒(日本化学産業株式会社製 ナフテン酸亜鉛 亜鉛含有量8重量%)0.0125重量部を添加して懸濁化した相溶化樹脂溶液(A)を調製した。

#### 【0038】実施例1

エポキシ樹脂(油化シェルエポキシ株式会社製、エポコート1001(商品名)を使用)100重量部及びジシアジアンミド0.8重量部をメチルエチルケトンに固形分が20重量%となるように溶解してワニス(1a)を調製した。このワニスを化1の(1a)で表される液晶ポリア

リレート繊維を用いて乾式法により製造された不織布(坪量50g/m<sup>2</sup>、株式会社クラレ製、ベクルスSRN-50(商品名)を使用)に、乾燥後の付着量が8重量%となるように含浸乾燥させることにより結合剤を付着させた。次に、結合剤を付着させた液晶ポリアリレート繊維不織布に懸濁化した相溶化樹脂溶液(A)を含浸乾燥して、乾燥後の厚さが0.15mmのアリアレートを作製した。次に、このアリアレートを5枚重ね、温度175℃、圧力3MPaで90分間加熱加圧して積層板を作製した。

#### 【0039】実施例2

結合剤を付着させていない液晶ポリアリレート繊維不織布(実施例1と同じ製品を使用)を用いたほかは、実施例1と同様にしてアリアレートを作製し、積層板を作製した。

#### 【0040】比較例1

液晶ポリアリレート繊維不織布に代えて、公称厚さ0.1mm、坪量104g/m<sup>2</sup>のガラスクロス(日東紡績株式会社製 WEA116E(商品名))を用いたほかは、実施例2と同様にしてアリアレートを作製した。次に、このアリアレートを5枚重ね、温度170℃、圧力3MPaで90分間加熱加圧して積層板を作製した。

#### 【0041】比較例2

ガラスクロスを、公称厚さ0.1mm、坪量105g/m<sup>2</sup>のガラスクロス(日東紡績株式会社製 WTX116E(商品名))に変更したほかは、比較例1と同様にしてアリアレートを作製し、積層板を作製した。

【0042】実施例1及び2並びに比較例1及び2で作製した積層板について、厚さ、吸水率、はんだ耐熱性、誘電率を調べた。また、積層板にドリルで穴あけ加工を施したときの穴壁粗さ及びドリル摩耗量を調べた。これらの結果を表1に示す。

【0043】表1に示す各項目の測定方法は次の通りである。

厚さ:マイクロメーターを用いて、各3個の試験片について、各々3か所ずつ測定してその平均値を示した。

吸水率:温度121℃、圧力2230hPa、飽和水蒸気圧のプレッシャークッカーテスター(PCT)内に、2時間(PCT-2)、6時間(PCT-6)及び、10時間(PCT-10)の各時間保持し、保持前後の重量を測定して重量増加を求め、増加した重量を保持前の重量で除し、その結果を%で表示した。

はんだ耐熱性:常態及び吸水率と同条件のPCT内に1時間保持(PCT-1)した後の試験片を、260℃のはんだ槽に20秒浸漬し、外観を観察した。表1における記号は、5:異常なし、2:小ふくれ発生、1:ふくれ発生を示し、3個の試験片についての結果を表示した。

誘電率及び誘電正接:トリプレートストリップライン共振器法により周波数1GHzで測定した。なお、誘電

正接の数値は( $\times 10^{-3}$ )の単位で示したものである。

穴壁粗さ：直径0.7mmのドリルを用いて、回転数65,000rpm、送り速度3,500mm/分の条件にて積層板を3枚重ねて穴あけ加工を施し、3枚目の積層板に銅めっきを施し、穴あけヒット数が6,000穴の位置の断面を実体顕微鏡で観察して、穴壁からの銅め\*

\* っきのしみこみ距離の最大値を測定した。

ドリル摩耗量：穴壁粗さを測定する時に用いたドリル刃について、穴あけに使用する前と穴あけヒット数が6,000穴となったときの刃幅長を実体顕微鏡で観察して、摩耗量を測定した。

【0044】

【表1】

| 項 目                    |        | 実施例1 | 実施例2 | 比較例1 | 比較例2 |
|------------------------|--------|------|------|------|------|
| 厚さ (mm)                |        | 0.76 | 0.76 | 0.74 | 0.75 |
| 吸水率 (%)                | PCT-2  | 0.12 | 0.12 | 0.13 | 0.14 |
|                        | PCT-6  | 0.48 | 0.48 | 0.49 | 0.48 |
|                        | PCT-10 | 0.52 | 0.52 | 0.55 | 0.56 |
| は耐熱だ性                  | 常態     | 555  | 222  | 555  | 555  |
|                        | PCT-1  | 555  | 111  | 555  | 555  |
| 誘電率                    |        | 2.77 | 2.78 | 3.50 | 3.48 |
| 誘電正接                   |        | 4.2  | 4.2  | 5.3  | 5.2  |
| 穴壁粗さ ( $\mu\text{m}$ ) |        | 8    | 8    | 10   | 20   |
| 摩耗量 ( $\mu\text{m}$ )  |        | 21   | 22   | 35   | 58   |

【0045】懸濁化した相溶化樹脂溶液(B)の調製  
2,2-ビス(4-シアナトフェニル)プロパン(懸濁化した相溶化樹脂溶液(A)の調製で用いたものと同じ製品を使用、以下懸濁化した相溶化樹脂溶液(B)の調製において用いた各化合物について同じ)100重量部、ポリ(2,6-ジメチル-1,4-フェニレン)エーテル20重量部、P-( $\alpha$ -クミル)フェノール1重量部及びシアネートエステル類化合物と反応性を有しない難燃剤として2,4,6-トリス(トリプロモフェノキシ)-1,3,5-トリアジン18重量部をトルエン45重量部に加熱溶解し、金属系反応触媒としてナフテン酸マンガン0.03重量部を添加後液温を120℃として反応させることにより相溶化樹脂溶液を調製した。この相溶化樹脂溶液を90℃に冷却後(第一工業製薬株式会社製 商品名SR-245)18重量部を投入し、次いでメチルエチルケトン92重量部を投入攪拌して懸濁化させ、更に40℃以下に冷却後に前記P-( $\alpha$ -クミル)フェノール11重量部、金属系反応触媒としてナフテン酸亜鉛0.0125重量部を添加して懸濁化した相溶化樹脂溶液(B)を調製した。

※【0046】実施例3

エポキシ樹脂(油化シェルエポキシ株式会社製、DER 331L(商品名)を使用)100重量部及びトリエチルテトラミン10重量部を配合し、溶剤としてメチルエチルケトンを用い、固形分が2重量%となるようにして結合剤ワニスを調製した。この結合剤ワニスを化1の(1a)で表される液晶ポリアリレート繊維を用いて湿式法により製造された不織布(坪量70g/m<sup>2</sup>、株式会社クラレ製、ベクトラン(商品名)を使用)に、乾燥後の付着量が10重量%となるように含浸乾燥させることにより結合剤を付着させた。次に、結合剤を付着させた液晶ポリアリレート繊維不織布に懸濁化した相溶化樹脂溶液(B)を含浸乾燥して、乾燥後の厚さが0.70mmのアリアレグを作製した。次に、このアリアレグを2枚重ね、さらにその両面に厚さ18 $\mu\text{m}$ の銅はくを重ね、温度180℃、圧力2.5MPaで90分間加熱加圧し、さらに230℃で2時間加熱することにより銅張積層板を作製した。

【0047】実施例4

※50 臭素化エポキシ樹脂(三井化学株式会社製、エボミック

R-232 (商品名)を使用)100重量部、フェノール樹脂(大日本インキ化学工業株式会社製及びフェノライトLF4871(商品名)を使用)25重量部に、硬化促進剤として1-シアノエチル-2-エチル-4-メチルイミダゾール(四国化成工業株式会社製、2E4MZ-CN(商品名)を使用)0.1重量部を配合した結合剤ワニスを使用し、以下実施例3と同様にしてアリアレグを作製し、銅張積層板を作製した。

#### 【0048】実施例5

結合剤を付着させていないようにしたほかは、実施例3と同様にしてアリアレグを作製し、銅張積層板を作製した。

#### 【0049】実施例6

結合剤の付着量を3重量%となるようにしたほかは、実施例3と同様にしてアリアレグを作製し、銅張積層板を作製した。

#### 【0050】実施例7

結合剤の付着量を20重量%となるようにしたほかは、実施例3と同様にしてアリアレグを作製し、銅張積層板を作製した。

#### \*【0051】比較例3

エポキシ樹脂(油化シェルエポキシ株式会社製、エピコート1001(商品名)を使用)100重量部及びジシアンジアミド0.8当量をメチルエチルケトンに固形分が20重量%となるように溶解してワニスを調製した。このワニスをガラスクロス(比較例2と同じ製品を使用)に、含浸乾燥して乾燥後の厚さが0.15mmのアリアレグを作製した。このアリアレグを5枚を2枚重ね、さらにその両面に厚さ18 $\mu$ mの銅はくを重ね、温度170℃、圧力3MPaで90分間加熱加圧することにより銅張積層板を作製した。

【0052】実施例3～7並びに比較例3で作製した銅張積層板について、厚さ、吸水率、はんだ耐熱性、誘電率を調べた。また、銅張積層板にドリルで穴あけ加工を施したときの穴壁粗さ及びドリル摩耗量を、実施例1及び2並びに比較例1及び2と同様にして調べた。なお、はんだ耐熱性についてはPCT-2の条件についても調べた。これらの結果を表2及び表3に示す。

#### 【0053】

\*20 【表2】

| 項 目             |        | 実施例3 | 実施例4 | 実施例5 | 実施例6 |
|-----------------|--------|------|------|------|------|
| 厚さ (mm)         |        | 0.82 | 0.82 | 0.81 | 0.81 |
| 吸水率 (%)         | PCT-2  | 0.30 | 0.29 | 0.22 | 0.23 |
|                 | PCT-6  | 0.42 | 0.42 | 0.38 | 0.38 |
|                 | PCT-10 | 0.58 | 0.57 | 0.52 | 0.53 |
| はんだ耐熱性          | 常態     | 555  | 555  | 555  | 555  |
|                 | PCT-1  | 555  | 555  | 111  | 211  |
|                 | PCT-2  | 555  | 555  | 111  | 111  |
| 誘電率             |        | 2.79 | 2.79 | 2.76 | 2.76 |
| 誘電正接            |        | 4.5  | 4.5  | 4.2  | 4.8  |
| 穴壁粗さ ( $\mu$ m) |        | 8    | 8    | 8    | 8    |
| 摩耗量 ( $\mu$ m)  |        | 25   | 25   | 28   | 28   |

#### 【0054】

【表3】

| 項 目                |          | 実施例7   | 比較例3   |
|--------------------|----------|--------|--------|
| 厚さ (mm)            |          | 0. 8 2 | 0. 7 5 |
| 吸<br>水<br>率<br>(%) | P C T-2  | 0. 3 6 | 0. 4 0 |
|                    | P C T-6  | 0. 4 8 | 0. 7 0 |
|                    | P C T-10 | 0. 6 6 | 1. 2 0 |
| は耐<br>ん熱<br>だ性     | 常態       | 5 5 5  | 5 5 5  |
|                    | P C T-1  | 5 5 5  | 5 5 5  |
|                    | P C T-2  | 5 5 5  | 5 5 5  |
| 誘電率                |          | 2. 8 0 | 4. 1 0 |
| 誘電正接               |          | 5. 2   | 18. 1  |
| 穴壁粗さ (μm)          |          | 8      | 115    |
| 摩耗量 (μm)           |          | 25     | 68     |

10

20

【発明の効果】本発明になる積層板は、誘電率及び吸水率が小さく、200℃以下で成形可能な、ドリルによる穴あけ加工も容易な積層板である。

【0055】

フロントページの続き

(51)Int. Cl.<sup>7</sup>

識別記号

F I

テームド(参考)

C 0 8 L 67:03

(72)発明者 水野 康之

茨城県下館市大字小川1500番地 日立化成  
工業株式会社下館研究所内

(72)発明者 藤本 大輔

茨城県下館市大字小川1500番地 日立化成  
工業株式会社下館研究所内

Fターム(参考) 4F072 AA02 AA07 AB05 AB29 AD11

AD42 AF25 AG03 AG13 AG17

AH02 AH22 AK14 AL13

4F100 AK43A AK53 AK54A BA01

BA05 DG00A DH01 EJ172

EJ422 EJ82A EJ822 EJ862

GB43 JA11A JD15 JG05

JL01

4F205 AA27 AA32 AA39 AD16 AG02

AG03 AH33 AH36 HA08 HA33

HA35 HA45 HC06 HC13 HE30

HG01